

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-021219
(43)Date of publication of application : 29.01.1993

(51)Int.Cl. H01F 1/08
H01F 1/053

(21)Application number : 03-198479 (71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD
(22)Date of filing : 12.07.1991 (72)Inventor : KUSUNOKI MASAO
MINOWA TAKEHISA

(54) PRODUCTION OF RARE-EARTH PERMANENT MAGNET

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a well-balanced magnetic property by pressure-molding a mixed alloy powder in the magnetic field, sintering the molded body in a vacuum or atmosphere of inactive gas, and further applying aging heat treatment at such a low temperature as sintering temperature or below.

CONSTITUTION: An A alloy is composed of an R2T14B phase mainly (R: at least one or more kinds of rare-earth elements including Nd, Pr and Dy mainly, T: Fe and Co). A B alloy contains R, Co, Fe and B, and is composed of an R2T114B phase and/or an R rich phase, and a combined phase with at least one or more kinds of RT24B phase, RT23 phase, RT22 phase, R2T227 phase and RT25 phase, and 99-70wt.% A alloy powder is mixed with 1-30wt.% B alloy powder. Thus well-balanced magnetic property can be obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.11.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 20.01.1999

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3143157

[Date of registration] 22.12.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 11-02594

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 19.02.1999

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-21219

(43)公開日 平成5年(1993)1月29日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 F 1/08 1/053	B	7371-5E 7371-5E	H 0 1 F 1/ 04	H

審査請求 未請求 請求項の数5(全 8 頁)

(21)出願番号 特願平3-198479

(22)出願日 平成3年(1991)7月12日

(71)出願人 000002060

信越化学工業株式会社
東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72)発明者 楠 的生

福井県武生市北府2丁目1番5号 信越化学工業株式会社磁性材料研究所内

(72)発明者 美濃輪 武久

福井県武生市北府2丁目1番5号 信越化学工業株式会社磁性材料研究所内

(74)代理人 弁理士 山本 亮一 (外1名)

(54)【発明の名称】 希土類永久磁石の製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【構成】 A合金を主として $R_2 T_{14}$ B相から成る合金とし、B合金をR、Co、Fe、Bを含有し、かつ合金中の構成相として $R_2 T_{14}$ B相および／またはRリッチ相並びに $R T_4$ B相、 $R T_3$ 相、 $R T_2$ 相、 $R_2 T_7$ 相および $R T_3$ 相の5相の内1種または2種以上の相との混合相から成る合金とし、A合金粉末99～70重量%に対してB合金粉末を1～30重量%混合し、該混合合金粉末を磁場中加圧成形し、該成形体を真空または不活性ガス雰囲気中で焼結し、さらに焼結温度以下の低温で時効熱処理することを特徴とする希土類永久磁石の製造方法。

【効果】 本発明により作製した希土類永久磁石は、高価な添加元素を有効に活用して、従来法の同一組成の希土類磁石と比べて磁気特性が数段優れており、高保磁力、高残留磁束密度、さらには高エネルギー積のバランスのとれた高性能磁石を提供することが可能となった。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 A合金を主として $R_2 T_{14}$ B相（ここにRは、Nd, Pr, Dyを主体とする少なくとも1種以上の希土類元素、TはFeおよびCoを表す）から成る合金とし、B合金をR, Co, Fe, Bを含有し、かつ合金中の構成相として $R_2 T_{14}$ B相および／またはRリッチ相（ここにRは上記に同じ、 T^1 はFe, Coを主体とする遷移金属元素を表す）並びに $R T^{24}$ B相、 $R T^{23}$ 相、 $R T^{22}$ 相、 $R^2 T^{27}$ 相および $R T^{25}$ 相（ここにRは上記に同じ、 T^2 はFe, Coを主体とする遷移金属元素、同遷移金属およびBを表す）の5相の内1種または2種以上の相との混合相から成る合金とし、A合金粉末99～70重量%に対してB合金粉末を1～30重量%混合し、該混合合金粉末を磁場中加圧成形し、該成形体を真空または不活性ガス雰囲気中で焼結し、さらに焼結温度以下の低温で時効熱処理することを特徴とする希土類永久磁石の製造方法。

【請求項2】 請求項1に記載のB合金に含まれる $R T^{24}$ B相、 $R T^{23}$ 相、 $R T^{22}$ 相、 $R^2 T^{27}$ 相および $R T^{25}$ 相の5つの構成相の内少なくとも1種以上の相の融点が70℃以上1,155℃以下の金属間化合物であることを特徴とする希土類永久磁石の製造方法。

【請求項3】 請求項1または2に記載のB合金に含まれる5つの構成相の内、少なくとも1種以上の相が室温以上のキュリー温度を有する磁性体であることを特徴とする希土類磁石の製造方法。

【請求項4】 請求項1または2または3に記載のB合金に含まれる5つの構成相の内、少なくとも1種以上の相が室温以上のキュリー温度ならびに結晶磁気異方性を有する磁性体であることを特徴とする希土類磁石の製造方法。

【請求項5】 請求項1に記載のA合金、B合金およびA/B混合合金粉末の平均粒径が、0.5～20 μ mの範囲内であることを特徴とする希土類磁石の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、各種電気、電子機器に用いられる、磁気特性に優れた希土類永久磁石の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 希土類磁石の中でもNd-Fe-B系磁石は、主成分であるNdが資源的に豊富でコストが安く、磁気特性に優れているために、近年益々その利用が広がりつつある。磁気特性向上のための開発研究も、Nd系磁石の発明以来精力的に行われてきており、数多くの研究や発明が提案されている。Nd系焼結磁石の製造方法の1つである2種類の組成の異なった合金粉末を混合、焼結して高性能Nd磁石を製造する方法（以下、2合金法という）に関しても数々の発明考案が提案されている。

【0003】 これまでに提案されている2合金法を大きく分けると、3種類に分類することができる。第1の方

法は、混合する原料合金粉体の一方を液体急冷法によって非晶質あるいは微細結晶合金を作製し、それに通常の希土類合金粉末を混合するか、あるいは両方の原料合金粉体を共に液体急冷法で作製混合する方法〔特開昭63-93841、特開昭63-115307、特開昭63-252403、特開昭63-278208、特開平1-108707、特開平1-146310、特開平1-146309、特開平1-155603各号公報参照〕である。この液体急冷法による合金を使用する2合金法については、最近50MGOeを越える磁気特性が得られたと報告〔E. Otuka, T. Otuka and T. Imai; 11th Int. Workshop on Rare Earth Magnets, Pittsburgh, Pennsylvania, USA, October (1990), p. 328参照〕されている。

【0004】 第2の方法は、混合する2種類の原料合金粉体を共に主として $R^2 Fe^{11}$ B化合物とし含有される希土類元素の種類、含有量を変えた合金を作製して混合焼結する方法である。即ち、含有するNdリッチ相の量比あるいは希土類元素の種類を変えた合金を2種類混合する方法〔特開昭61-81603、特開昭61-81604、特開昭61-81605、特開昭61-81606、特開昭61-81607、特開昭61-119007、特開昭61-207546、特開昭63-245303、特開平1-177335各号公報参照〕である。

【0005】 第3の方法は、一方の合金を主として $R^2 Fe^{11}$ B化合物からなる合金粉末とし、これに各種低融点元素、低融点合金、希土類合金、炭化物、硼化物、水素化物等の粉末を混合焼結して、Nd系希土類磁石を製造する方法〔特開昭60-230959、特開昭61-263201、特開昭62-181402、特開昭62-182249、特開昭62-206802、特開昭62-270746、特開昭63-6808、特開昭63-104406、特開昭63-114939、特開昭63-272006、特開平1-111843、特開平1-146308各号公報参照〕である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 従来技術による2合金法ではNd系磁石合金の真に優れた磁気特性を実現させるのに適切でなかったり不十分だったりする点が多く存在する。即ち、前述した第1の方法では磁石合金のエネルギー積は高いが保磁力は約9kOe程度で、温度上昇によって保磁力が低下するというNd磁石特有の欠点のために、実用的には不十分な磁石特性である。最も大きな問題点は、磁場配向性である。第1の方法でも組成を適当に選ぶことによって、室温で磁性を示す合金を得ることができるが、液体急冷法によって得られる合金は非晶質アモルファス相あるいは微細結晶となるため、微粉にして磁場中で配向させても特定の結晶方位を磁場方向に配向させることができない。従って、混合した原料合金粉体を磁場中成形しても得られる成形体の配向性は悪く、焼結後充分な磁石特性が得られないことになる。

【0007】 第2の方法においては、磁石合金中の $R^2 Fe^{11}$ B化合物と共存する相はNdリッチ相あるいはNd 11 Fe

B^{14} 相であり、この両相とも室温では磁性を示さない。従って、磁性を持たない化合物の混在が配向性を乱すことになって、磁気特性の優れた磁石は得られない。また、混合する粉体として各種元素や種々の化合物を用いる第3の方法においてもこれらの化合物は磁性をもたないために、磁場中配向時に反磁場が大きくなって有効磁場強度が減少し、そのため磁場方向への磁性粒子の回転が不十分となって配向が乱れる。

【0008】第3の方法において、混合する粉体に低融点の元素あるいは合金を利用して磁気特性を向上させようとする提案があるが、これは焼結中に混合した低融点相が、 $R^2Fe^{14}B$ 化合物の粒界に存在する格子欠陥や酸化相などのニュークリエーションサイトを除去し、粒界をクリーニングして保磁力を向上させるという考え方によるものである。しかし、低融点相の存在は次に述べるような理由から、実際には磁気特性の向上に対して逆に不利な条件となっている。低融点相が例えば660℃付近から融液となっていると、実際の焼結温度1,100℃では低融点相の粘度はかなり小さくなってしまふ。その結果、成形体は液相焼結によって収縮しながら同時に粒の周囲を囲む融液の粘度が小さいために磁性粒子の回転が容易に起り、配向が乱れて磁気特性が劣化する。つまり、Nd磁石の液相焼結における望ましい液相成分は、適当な粘度を保って粒子の配向を乱さず、かつまた成形体を緻密化し、粒界を十分にクリーニングアップできることが必要なのである。従来の2合金法においては、液相成分が関与する磁場配向性と保磁力向上の両方の役割を充分に考慮し、これらが最適な条件となるよう液相合金成分の磁性と融点を適切に調整してはいなかった。本発明は2合金法における前述したような欠点を改良し、バ

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、かかる課題を解決するために2合金法を基本的に見直し、磁性体構成相の種類、特性等を適切に選択し組合せることにより充分満足できるバランスのとれた磁気特性が得られることを見出し、製造条件を詳細に検討して本発明を完成させた。本発明の要旨は、A合金を主として $R^2T^{14}B$ 相（ここにRは、Nd, Pr, Dyを主体とする少なくとも1種以上の希土類元素、TはFeおよびCoを表す）から成る合金とし、B合金をR, Co, Fe, Bを含有し、かつ合金中の構成相として $R^2T^{14}B$ 相および/またはRリッチ相（ここにRは上記に同じ、 T^1 はFe, Coを主体とする遷移金属元素を表す）並びに $RT^{24}B$ 相、 $RT^{23}相$ 、 $RT^{22}相$ 、 $R^2T^{22}相$ および $RT^{25}相$ （ここにRは上記に同じ、 T^2 はFe, Coを主体とする遷移金属元素、同遷移金属およびBを表す）の5相の内1種または2種以上の相との混合相から成る合金とし、A合金粉末99～70重量%に対してB合金粉末を1～30重量%混合し、該混合合金粉末を磁

場中加圧成形し、該成形体を真空または不活性ガス雰囲気中で焼結し、さらに焼結温度以下の低温で時効熱処理することを特徴とする希土類永久磁石の製造方法であり、更に詳しくは、B合金に含まれる $RT^{24}B$ 相、 $RT^{23}相$ 、 $RT^{22}相$ 、 $R^2T^{22}相$ および $RT^{25}相$ の5つの構成相の内少なくとも1種以上の相の融点が700℃以上1,155℃以下の金属間化合物であり、少なくとも1種以上の相が室温以上のキュリー温度を有する磁性体であり、少なくとも1種以上の相が室温以上のキュリー温度ならびに結晶磁気異方性を有する磁性体であることを特徴とする希土類磁石の製造方法である。

【0010】以下本発明を詳細に説明する。本発明は所謂2合金法と称する希土類永久磁石（以下、磁石合金Cという）の製造方法であり、原料となるA合金は主として $R^2T^{14}B$ 化合物相からなり、RはYを含むLa, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, YbおよびLuから選択されるNd, Pr, Dyを主体とする少なくとも1種類以上の希土類元素である。またTはFeおよびCoを表し、Coの含有量は重量%で0.1～40%である。Co添加によりA合金のキュリー温度が上昇し、また合金の耐食性も改善される。A合金は原料金属を真空または不活性ガス、好ましくはAr雰囲気中で溶解し鑄造する。原料金属は純希土類元素あるいは希土類合金、純鉄、フェロボロン、さらにはこれらの合金等を使用するが、一般的な工業生産において不可避な微量不純物は含まれるものとする。得られたインゴットは、 $R^2Fe^{14}B$ 相が αFe と希土類リッチ相との包晶反応によって形成されるため、鑄造後も凝固偏析によって αFe 相、Rリッチ相、Bリッチ相、Nd3Co相等が残留する場合がある。本発明においてはA合金中の $R^2Fe^{14}B$ 相が多いほうが望ましいので、必要に応じて溶体化処理を行う。その条件は真空またはAr雰囲気下、700～1,200℃の温度領域で1時間以上熱処理すれば良い。

【0011】B合金は主としてR, Co, Fe, BおよびGaから成る合金で、組成式 $RaFe bCo cB dGa e$ （ここにRは、Yを含むLa, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, YbおよびLuから選択されるNd, Pr, Dyを主体とする少なくとも1種以上の希土類元素、 $15 \leq a \leq 40$, $0 \leq b \leq 80$, $5 \leq c \leq 85$, $0 \leq d \leq 20$, $0.1 \leq e \leq 20$, $a+b+c+d+e=100$ （各原子%））で表わされ、A合金と同様に原料金属を真空または不活性ガス、好ましくはAr雰囲気中で溶解し鑄造する。原料金属としては純希土類元素あるいは希土類合金、純鉄、純コバルト、フェロボロン、さらにはこれらの合金等を使用するが、一般的な工業生産において不可避な微量不純物は含まれるものとする。希土類元素Rの量aが15原子%未満ではRが少な過ぎるために焼結工程において十分な量の液相が得られず、焼結体の密度が上がり過ぎる。Coの量cが5原子%未満では $RT^{24}B$ 相、 $RT^{23}相$ 、 $RT^{22}相$ 、 $R^2T^{22}相$ 、 $RT^{25}相$ の5つの構成相の内少なくとも1種以上の相の融点が700℃以上1,155℃以下の金属間化合物であり、少なくとも1種以上の相が室温以上のキュリー温度を有する磁性体であり、少なくとも1種以上の相が室温以上のキュリー温度ならびに結晶磁気異方性を有する磁性体であることを特徴とする希土類永久磁石の製造方法である。

T^{27} 相および $R T^{25}$ 相等の各相が出現しなくなり、磁気特性の向上効果が得られない。また、液体急冷法によって得られた薄帯を熱処理してもB合金を作製することができる。即ち、液体急冷法において、急冷後のB合金はアモルファス相或は微細結晶相となっており、これを結晶化温度以上の温度で一定時間以上加熱することにより、結晶化或は再結晶成長させて、本発明の所定の構成相を析出させることが出来る。

【0012】この組成範囲においてB合金中に主に出現する相は、 $R^2 T^{14}$ B相（主として $R^2 Fe^{14}$ B相）、R リッチ相（ここにRは上記に同じ、 T^1 はFe、Coを主体とする遷移金属元素を表す）並びに $R T^{4B}$ 相、 $R T^{23}$ 相、 $R T^{22}$ 相、 $R^2 T^{27}$ 相および $R T^{25}$ 相（ここにRは上記に同じ、 T^1 はFe、Coを主体とする遷移金属元素、同遷移金属およびBを表す）等であり、本発明では前2相および後5相の内少なくとも1種または2種以上の相を含むB合金を使用することに特徴がある。なおRリッチ相と表記した相は、R成分が35原子%以上となるRに富んだ各種の相全てを表すものとする。これら7種類の相のうち、 $R_2 Fe^{14}$ B相、Rリッチ相の2相は、従来公知の2合金法や、通常の希土類鉄ボロン系磁石合金の製造法によっても出現していた相である。残りの $R T^{4B}$ 相、 $R T^{23}$ 相、 $R T^{22}$ 相、 $R^2 T^{27}$ 相、 $R T^{25}$ 相の5種類の相は、B合金に5原子%以上のCoを添加することにより出現し、本発明の2合金法において特有のものである。これら5相はCoを5原子%以上添加することによって初めてB合金中に平衡相として出現したものである。図1は本発明のB合金の鑄造組織写真を走査電子顕微鏡により撮影し、組成をEPMA（電子プローブX線マイクロアナライザー）およびX線解析により求めた1例で1. $R T^{24}$ B相、2. $R T^{23}$ 相、3. $R T^{22}$ 相、4. Rリッチ相の存在が明確に表されている。本発明による2合金法は、B合金中にこれら5相のうち、少なくとも1種以上含むことを特徴とし、これらの相の存在によって2合金法で作製された磁石合金に高い磁気特性を実現することができた。

【0013】本発明では以上述べたA合金、B合金を特定割合に混合し、所謂2合金法によって磁石合金Cを作製し、高い磁気特性を発現させることができた。以下、B合金におけるこれら混合相の存在が磁石合金の高い磁気特性をもたらした理由について述べる。まず第1の理由として、これら混合相が室温以上のキューリー温度を持つことが挙げられ、これは添加元素Coによって達成された。さらに、これらの相は特定の結晶方向に結晶磁気異方性を持つ。従って、主な構成相としてこれらの相の1種以上を含有するB合金粉末を主に $R_2 Fe^{14}$ B相から成るA合金粉末に混合して磁場中配向させると、B合金も強磁性体で磁気異方性を持つため、加えた磁場方向にほぼ全ての粒子が結晶方向を揃えて配向し、高い磁気特性が得られることになる。

【0014】第2の理由は、これらの相の融点がNd系希土類磁石の液相焼結にとって適当な温度範囲、即ち700℃以上1,155℃以下の範囲となることである。この温度範囲はNdリッチ相の融点（500～650℃）よりは高く、しかも $R^2 Fe^{14}$ B相の融点（1,155℃）以下の温度である。従って、通常の焼結温度においてNdリッチ相のみが存在していて融液の粘度が下がり過ぎてしまい、その結果粒子の配向を乱してしまうようなことがなく、かつまた液相となって粒界をクリーニングしながら密度を上げ、焼結後高い磁石特性を実現することになる。Co添加によるもう1つの効果として、耐食性の向上が挙げられる。B合金はA合金より希土類元素を多く含有するため酸化劣化しやすくなるが、Coを添加することにより酸化劣化を防止することができ、安定した磁気特性が得られる。またA合金にCoを添加することも合金の耐食性を向上させ酸化劣化が少なくなつて、安定した磁気特性が得られる。B合金に添加されるDyは、両者共焼結後も粒界近傍に多く存在し、磁石合金Cの保磁力を向上させる効果がある。

【0015】次に2合金法による磁石合金Cの製造方法を述べる。上記のようにして得られたA合金およびB合金は、各インゴットを別々に粉碎した後、所定割合に混合される。粉碎は、湿式又は乾式粉碎にて行われる。希土類合金は非常に活性であり、粉碎中の酸化を防ぐことを目的に、乾式粉碎の場合はAr又は窒素などの雰囲気中で、湿式粉碎の場合はフロンなどの非反応性の有機溶媒中で行われる。混合工程も必要に応じて不活性雰囲気又は溶媒中で行われる。粉碎は一般に粗粉碎、微粉碎と段階的に行われるが、混合はどの段階で行われても良い。即ち粗粉碎後に所定量混合し引続いて微粉碎を行ってもよいし、全ての粉碎を完了した後に所定の割合に混合してもよい。A、B両合金がほぼ同じ平均粒径で均一に混合されることが必要で、平均粒径は0.5～20μmの範囲が良く、0.5μm未満では酸化され劣化し易く、20μmを越えると焼結性が悪くなる。

【0016】A合金粉末とB合金粉末の混合割合は、A合金粉末99～70重量%に対してB合金粉末を1～30重量%の範囲で混合するのが良く、B合金粉末が1重量%未満では焼結密度が上がらなくなり保磁力が得られないし、30重量%を越えると焼結後の非磁性相の割合が大きくなり過ぎて、残留磁束密度が小さくなってしまふ。得られたA合金とB合金の混合微粉は、次に磁場中成型プレスによって所望の寸法に成型され、さらに焼結熱処理する。焼結は900～1,200℃の温度範囲で真空又はアルゴン雰囲気中にて30分以上行ない、続いて焼結温度以下の低温で30分以上時効熱処理する。焼結後、磁石合金Cの成形体の密度は対真密度比で95%以上に緻密化しており高い残留磁束密度が得られる。

【0017】

【実施例】以下、本発明の具体的な実施態様を実施例を

挙げて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(実施例 1、比較例 1) 純度 99.9 重量%の Nd, Fe メタルとフェロボロンを用いて組成式 $12.5\text{Nd}-6\text{B}-1.5\text{Co}-80\text{Fe}$ (各原子%) の合金を、高周波溶解炉の Ar 雰囲気中にて溶解鑄造した後、このインゴットを $1,070^{\circ}\text{C}$ 、Ar 雰囲気中にて 20 時間溶体化した。これを A 1 合金とする。次に同じく純度 99.9 重量%の Nd, Dy, Fe, Co メタルとフェロボロンを用いて組成式 $20\text{Nd}-10\text{Dy}-20\text{Fe}-6\text{B}-44\text{Co}$ の合金を高周波溶解炉を用い Ar 雰囲気中にて溶解鑄造し、これを B 1 合金とした。A 1 合金インゴットと B 1 合金インゴットをそれぞれ別々に窒素雰囲気中にて粗粉碎して 30 メッシュ以下とし、次に A 1 合金粗粉 90 重量%に B 1 合金粗粉を 10 重量%秤量して、窒素置換した V ブレンダー中で 30 分間混合した。この混合粗粉を高圧窒素ガスを用いたジェットミルにて、平均粒径約 $5\text{ }\mu\text{m}$ に微粉碎した。得られた混合微粉末を 15kOe の磁場中で配向させながら、約 1 Ton/cm^2 の圧力でプレス成型した。次いで、この成形体は Ar 雰囲気中の焼結炉内で $1,070^{\circ}\text{C}$ で 1 時間焼結され、さらに 530°C で 1 時間時効熱処理して急冷し、磁石合金 C 1 を作製した。

【0018】比較のため実施例 1 と同じ組成となる合金を従来の 1 合金法にて製造し、比較例 1 とした。即ち、A 1、B 1 両合金混合後と同じ組成 (磁石合金 C 1) を最初から秤量し、溶解、粉碎、焼結、時効熱処理して 2 合金法による磁石 (実施例 1 の磁石組成 C 1) と磁気特性を比較した。この磁石合金 C 1 の組成は、2 合金法による実施例 1、1 合金法による比較例 1 共に、 $13.1\text{Nd}-0.8\text{Dy}-4.5\text{Co}-6.0\text{B}-75.6\text{Fe}$ である。表 1 に実施例 1 と比

較例 1 の両焼結体磁石において得られた磁気特性の値と焼結体密度を示す。実施例 1 の磁気特性は比較例 1 に比較して、焼結体密度は殆ど同じであるが、残留磁束密度、保磁力、最大エネルギー積等、全ての値において実施例 1 が大きく勝っている。このように磁石合金 C の組成が全く同一でも磁気特性にはかなりの差が生じており、2 合金法が Nd 磁石の磁気特性向上のために極めて有効な方法であることを示している。B 1 合金の鑄造状態での金属組織を、図 1 に走査電子顕微鏡の反射電子像写真によって示した。写真の明暗から判る通り B 1 合金中の主な構成相は 4 つある。各相は、EPMA (電子プローブ X 線マイクロアナライザー) および X 線解析によって、図中に示したように RT^{24} B 相、 RT^{23} 相、 RT^{24} 相、R リッチ相であることが判明した。

【0019】(実施例 2~12、比較例 2~12) 表 1 に示したように実施例 2~12 の合金組成に対応して、A 合金として A1, A3, A5, A7~A10, A12 の組成合金を作り、B 合金として B2, B3, B5, B6, B7, B9, B10, B12 の組成合金を作製し、以下実施例 1 と同様の方法で粉碎、所定の比率に混合、磁場中成形、焼結 ($1,050\sim 1,120^{\circ}\text{C} \times 1$ 時間)、時効処理 ($500\sim 600^{\circ}\text{C} \times 1\sim 10$ 時間) を行い 2 合金法磁石合金 C 2~C12 を製造し、その磁気特性を測定して表 1、2 に併記した。比較のため実施例 2~12 と同じ組成となる合金を 1 合金法により作製した以外は実施例 2~12 と同条件により磁石合金 C 2~C12 を製造し、磁気特性を測定して比較例 2~12 とし、表 1、表 2 に併記した。

【0020】

【表 1】

【表2】

項目 例番号	合金混合率 (重量%)	原料 A B 合金、磁石合金組成 (原子%)	残留磁束密度 (kG)	保磁力 (kOe)	最大以パイ-積 (M30e)	焼結体密度 (g/cc)
実施例 1	A1 90 B1 10 C1= A1+B1	12.5Nd-6.0B-1.5Co-80.0Fe 20.0Nd-10.0Dy-20.0Fe-6.0B-44.0Co 13.1Nd-0.8Dy-4.5Co-5.0B-75.6Fe 実施例 1 C1合金に同じ	13.8 12.6	12.5 8.1	44.6 36.5	7.42 7.44
比較例 1						
実施例 2	A1 90 B2 10 C2= A1+B2	12.5Nd-6.0B-1.5Co-80.0Fe 15.0Nd-15.0Dy-10.0Fe-6.0B-54.0Co 12.7Nd-1.2Dy-5.3Co-6.0B-74.8Fe 実施例 2 C2合金に同じ	13.6 12.8	13.0 9.1	44.2 38.0	7.42 7.41
比較例 2						
実施例 3	A3 90 B3 10 C3= A3+B3	10.0Nd-2.5Pr-6.0B-1.5Co-80.0Fe 20.0Nd-10.0Dy-20.0Fe-6.0B-44.0Co 10.8Nd-2.3Pr-0.8Dy-4.5Co-6.0B-75.6Fe 実施例 3 C3合金に同じ	13.8 12.8	12.0 8.8	44.3 37.3	7.45 7.41
比較例 3						
実施例 4	A3 92 B3 8 C4= A3+B3	10.0Nd-2.5Pr-6.0B-1.5Co-80.0Fe 20.0Pr-10.0Dy-20.0Fe-6.0B-44.0Co 9.4Nd-3.6Pr-0.6Dy-3.9Co-6.0B-76.5Fe 実施例 4 C4合金に同じ	13.8 12.8	13.5 7.7	45.1 34.5	7.42 7.43
比較例 4						
実施例 5	A5 90 B5 10 C5= A5+B5	10.0Nd-2.5Pr-6.0B-5.0Co-76.5Fe 20.0Nd-10.0Dy-10.0Fe-6.0B-54.0Co 10.8Nd-2.3Pr-0.8Dy-8.4Co-6.0B-71.7Fe 実施例 5 C5合金に同じ	13.8 12.6	11.9 8.2	44.4 35.6	7.47 7.44
比較例 5						
実施例 6	A5 90 B6 10 C6= A5+B6	2.5Nd-10.0Pr-6.0B-5.0Co-76.5Fe 10.0Nd-10.0Pr-10.0Dy-10.0Fe-6.0B-54.0Co 3.1Nd-10.0Pr-0.8Dy-8.4Co-6.0B-71.7Fe 実施例 6 C6合金に同じ	13.7 12.5	13.2 7.2	44.5 36.6	7.46 7.47
比較例 6						
実施例 7	A7 90 B7 10 C7= A7+B7	11.2Nd-0.5Pr-0.5Dy-6.0B-10.0Co-71.8Fe 10.0Nd-8.0Pr-10.0Dy-20.0Fe-6.0B-46.0Co 11.1Nd-1.1Pr-1.3Dy-12.6Co-6.0B-67.9Fe 実施例 7 C7合金に同じ	13.6 12.7	14.1 8.8	44.2 33.9	7.48 7.49
比較例 7						
実施例 8	A8 90 B7 10 C8= A8+B7	12.0Nd-0.5Pr-6.0B-20Co-61.5Fe 10.0Nd-8.0Pr-10.0Dy-20.0Fe-6.0B-46.0Co 11.8Nd-1.1Pr-0.8Dy-21.6Co-6.0B-58.7Fe 実施例 8 C8合金に同じ	13.7 12.7	12.3 7.4	44.5 35.9	7.49 7.48
比較例 8						

項目 例番号	合金混合率 (重量%)	原料A B合金、磁石合金組成 (原子%)	残留磁束密度 (kG)	保磁力 (kOe)	最大エネルギー積 (MGOe)	焼結体密度 (g/cc)
実施例 9 比較例 9	A9 90 B9 10 C9 = A9+B9	12.5Nd-6.5B-35.5Co-45.5Fe 9.0Nd-7.0Pr-9.0Dy-9.0Fe-6.0B-60.0Co 12.2Nd-0.6Pr-0.8Dy-37.1Co-6.5B-42.6Fe 実施例 9 C9合金と同じ	13.8 12.7	12.4 8.7	45.8 36.7	7.52 7.50
実施例 10 比較例 10	A10 90 B10 10 C10 = A10+B10	12.0Nd-0.5Pr-6.0B-5.0Co-76.5Fe 10.0Nd-5.0Pr-10.0Dy-15.0Fe-12.0B-48.0Co 11.8Nd-0.9Pr-0.9Dy-8.3Co-6.5B-71.6Fe 実施例 10 C10合金と同じ	13.9 12.7	11.8 8.4	46.2 37.12	7.47 7.49
実施例 11 比較例 11	A10 93 B10 7 C11 = A10+B10	12.0Nd-0.5Pr-6.0B-5.0Co-76.5Fe 10.0Nd-5.0Pr-10.0Dy-15.0Fe-12.0B-48.0Co 11.9Nd-0.8Pr-0.6Dy-7.3Co-6.4B-73.0Fe 実施例 11 C11合金と同じ	14.0 12.9	11.5 7.5	46.4 38.9	7.48 7.46
実施例 12 比較例 12	A12 90 B12 10 C12 = A12+B12	12.5Nd-6.0B-2.0Co-79.5Fe 5.0Nd-10.0Pr-10.0Dy-20.0Fe-2.0B-53.0Co 11.9Nd-0.8Pr-0.8Dy-5.5Co-5.7B-75.3Fe 実施例 12 C12合金と同じ	13.7 12.8	11.9 8.1	44.9 37.8	7.45 7.42

【0021】

【発明の効果】本発明により作製した希土類永久磁石は、高価な添加元素を有効に活用して、従来法の同一組成の希土類磁石と比べて磁気特性が数段優れており、高保磁力、高残留磁束密度、さらには高エネルギー積のバランスのとれた高性能磁石を提供することが可能となった。従って今後、各種電気、電子機器用の高性能磁石として広汎に利用されることが期待される。

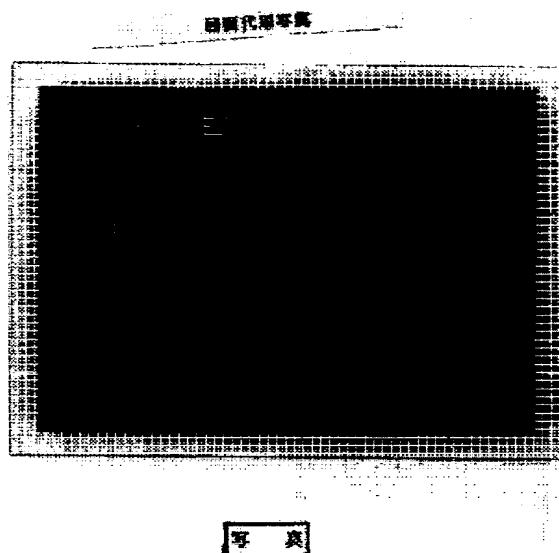
【図面の簡単な説明】

- 10 【図1】実施例1のB1合金の走査電子顕微鏡写真による铸造状態での金属組織図である。

【符号の説明】

- 1 R T²⁴ B相
2 R T²³ 相
3 R T²² 相
4 R リッチ相

【図1】



【手続補正書】

【提出日】平成4年7月10日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0003

【補正方法】変更

【補正内容】

【0003】これまでに提案されている2合金法を大きく分けると、3種類に分類することができる。第1の方法は、混合する原料合金粉末の一方を液体急冷法によって非晶質あるいは微細結晶合金を作製し、それに通常の希土類合金粉末を混合するか、あるいは両方の原料合金粉末を共に液体急冷法で作製混合する方法〔特開昭63-93841、特開昭63-115307、特開昭63-252403、特開昭63-278208、特開平1-108707、特開平1-146310、特開平1-146309、特開平1-155603各号公報参照〕である。この液体急冷法による合金を使用する2合金法については、最近50MG Oeを越える磁気特性が得られたと報告[E. Otuki, T. Otuka

and T. Imai; 11th. Int. Workshop on Rare Earth Magnets, Pittsburgh, Pennsylvania, USA, October (1990), p. 328 参照]されている。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0004

【補正方法】変更

【補正内容】

【0004】第2の方法は、混合する2種類の原料合金粉末を共に主として $R_2Fe_{14}B$ 化合物とし含有される希土類元素の種類、含有量を変えた合金を作製して混合焼結する方法である。即ち、含有するNdリッチ相の量比あるいは希土類元素の種類を変えた合金を2種類混合する方法〔特開昭61-81603、特開昭61-81604、特開昭61-81605、特開昭61-81606、特開昭61-81607、特開昭61-119007、特開昭61-207546、特開昭63-245903、特開平1-177335各号公報参照〕である。

【公報種別】公開特許公報の訂正

【部門区分】第７部門第２区分

【発行日】平成６年（１９９４）１０月２８日

【公開番号】特開平５－２１２１９

【公開日】平成５年（１９９３）１月２９日

【年通号数】公開特許公報５－２１３

【出願番号】特願平３－１９８４７９

【訂正要旨】明細書誤載につき下記の通り全文を訂正する。

【国際特許分類第５版】

H01F 1/08 B 7371-5E

1/053

【ＦＩ】

H01F 1/04 H 7371-5E

【記】別紙のとおり

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-21219

(43)公開日 平成6年(1994)10月28日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
H 0 1 F 1/08	B	7371-5E		
1/053		7371-5E	H 0 1 F 1/04	H

審査請求 未請求 請求項の数5(全8頁)

(21)出願番号	特願平3-198479	(71)出願人	000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(22)出願日	平成3年(1991)7月12日	(72)発明者	楠 昶生 福井県武生市北府2丁目1番5号 信越化学工業株式会社磁性材料研究所内
		(72)発明者	美濃輪 武久 福井県武生市北府2丁目1番5号 信越化学工業株式会社磁性材料研究所内
		(74)代理人	弁理士 山本 亮一 (外1名)

(54)【発明の名称】 希土類永久磁石の製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【構成】A合金を主として $R_2 T_{14} B$ 相から成る合金とし、B合金をR、Co、Fe、Bを含有し、かつ合金中の構成相として $R_2 T_{14} B$ 相および／またはRリッチ相並びに $R T_2^4$ 相、 $R T_2^3$ 相、 $R T_2^2$ 相、 $R_2 T_2^7$ 相および $R T_2^5$ 相の5相の内1種または2種以上の相との混合相から成る合金とし、A合金粉末99～70重量%に対してB合金粉末を1～30重量%混合し、該混合合金粉末を磁場中加圧成形し、該成形体を真空または不活性ガス雰囲気中で焼結し、さらに焼結温度以下の低温で時効熱処理することを特徴とする希土類永久磁石の製造方法。

【効果】本発明により作製した希土類永久磁石は、高価な添加元素を有効に活用して、従来法の同一組成の希土類磁石と比べて磁気特性が数段優れており、高保磁力、高残留磁束密度、さらには高エネルギー積のバランスのとれた高性能磁石を提供することが可能となった。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 A 合金を主として $R_2 T_{14}$ B 相（ここに R は、Nd, Pr, Dy を主体とする少なくとも 1 種以上の希土類元素、T は Fe および Co を表す）から成る合金とし、B 合金を R, Co, Fe, B を含有し、かつ合金中の構成相として $R_2 T_{14}$ B 相および／または R リッチ相（ここに R は上記に同じ、 T_{14} は Fe, Co を主体とする遷移金属元素を表す）並びに RT_2 相、 RT_2 相、 RT_2 相、 $R_2 T_2$ 相および RT_2 相（ここに R は上記に同じ、 T_2 は Fe, Co を主体とする遷移金属元素、同遷移金属および B を表す）の 5 相の内 1 種または 2 種以上の相との混合相から成る合金とし、A 合金粉末 99～70 重量% に対して B 合金粉末を 1～30 重量% 混合し、該混合合金粉末を磁場中加圧成形し、該成形体を真空または不活性ガス雰囲気中で焼結し、さらに焼結温度以下の低温で時効熱処理することを特徴とする希土類永久磁石の製造方法。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の B 合金に含まれる RT_2 相、 RT_2 相、 RT_2 相、 $R_2 T_2$ 相および RT_2 相の 5 つの構成相の内少なくとも 1 種以上の相の融点が 700℃ 以上 1,155℃ 以下の金属間化合物であることを特徴とする希土類永久磁石の製造方法。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 に記載の B 合金に含まれる 5 つの構成相の内、少なくとも 1 種以上の相が室温以上のキュリー温度を有する磁性体であることを特徴とする希土類磁石の製造方法。

【請求項 4】 請求項 1 または 2 または 3 に記載の B 合金に含まれる 5 つの構成相の内、少なくとも 1 種以上の相が室温以上のキュリー温度ならびに結晶磁気異方性を有する磁性体であることを特徴とする希土類磁石の製造方法。

【請求項 5】 請求項 1 に記載の A 合金、B 合金および A B 混合合金粉末の平均粒径が、0.5～20 μm の範囲内であることを特徴とする希土類磁石の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、各種電気、電子機器に用いられる、磁気特性に優れた希土類永久磁石の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 希土類磁石の中でも Nd-Fe-B 系磁石は、主成分である Nd が資源的に豊富でコストが安く、磁気特性に優れているために、近年益々その利用が広がりつつある。磁気特性向上のための開発研究も、Nd 系磁石の発明以来精力的に行われてきており、数多くの研究や発明が提案されている。Nd 系焼結磁石の製造方法の 1 つである 2 種類の組成の異なった合金粉末を混合、焼結して高性能 Nd 磁石を製造する方法（以下、2 合金法という）に関しても数々の発明考案が提案されている。

【0003】 これまでに提案されている 2 合金法を大きく分けると、3 種類に分類することができる。第 1 の方

法は、混合する原料合金粉末の一方を液体急冷法によって非晶質あるいは微細結晶合金を作製し、それに通常の希土類合金粉末を混合するか、あるいは両方の原料合金粉末を共に液体急冷法で作製混合する方法〔特開昭 63-93841、特開昭 63-115307、特開昭 63-252403、特開昭 63-278208、特開平 1-108707、特開平 1-146310、特開平 1-146309、特開平 1-155603 各号公報参照〕である。この液体急冷法による合金を使用する 2 合金法については、最近 50 MOe を越える磁気特性が得られたと報告 [E. Otuki, T. Otuka and T. Imai; 11th. Int. Workshop on Rare Earth Magnets, Pittsburgh, Pennsylvania, USA, October (1990), p. 328 参照] されている。

【0004】 第 2 の方法は、混合する 2 種類の原料合金粉末を共に主として $R_2 Fe_{14}$ B 化合物とし含有される希土類元素の種類、含有量を変えた合金を作製して混合焼結する方法である。即ち、含有する Nd リッチ相の量比あるいは希土類元素の種類を変えた合金を 2 種類混合する方法〔特開昭 61-81603、特開昭 61-81604、特開昭 61-81605、特開昭 61-81606、特開昭 61-81607、特開昭 61-119007、特開昭 61-207546、特開昭 63-245803、特開平 1-177335 各号公報参照〕である。

【0005】 第 3 の方法は、一方の合金を主として $R_2 Fe_{14}$ B 化合物からなる合金粉末とし、これに各種低融点元素、低融点合金、希土類合金、炭化物、硼化物、水素化物等の粉末を混合焼結して、Nd 系希土類磁石を製造する方法〔特開昭 60-230959、特開昭 61-263201、特開昭 62-181402、特開昭 62-182249、特開昭 62-206802、特開昭 62-270746、特開昭 63-6808、特開昭 63-104406、特開昭 63-114939、特開昭 63-272006、特開平 1-111843、特開平 1-146308 各号公報参照〕である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 従来技術による 2 合金法では Nd 系磁石合金の真に優れた磁気特性を実現させるのに適切でなかったり不充分だったりする点が多く存在する。即ち、前述した第 1 の方法では磁石合金のエネルギー積は高いが保磁力は約 9 kOe 程度で、温度上昇によって保磁力が低下するという Nd 磁石特有の欠点のために、実用的には不十分な磁石特性である。最も大きな問題点は、磁場配向性である。第 1 の方法でも組成を適当に選ぶことによって、室温で磁性を示す合金を得ることができるが、液体急冷法によって得られる合金は非晶質アモルファス相あるいは微細結晶となるため、微粉にして磁場中で配向させても特定の結晶方位を磁場方向に配向させることができない。従って、混合した原料合金粉末を磁場中成形しても得られる成形体の配向性は悪く、焼結後充分な磁石特性が得られないことになる。

【0007】 第 2 の方法においては、磁石合金中の $R_2 Fe_{14}$ B 化合物と共存する相は Nd リッチ相あるいは Nd-Fe-B 相であり、この両相とも室温では磁性を示さない。従って、磁性を持たない化合物の混在が配向性を乱

3

すことになって、磁気特性の優れた磁石は得られない。また、混合する粉体として各種元素や種々の化合物を用いる第3の方法においてもこれらの化合物は磁性をもたないために、磁場中配向時に反磁場が大きくなって有効磁場強度が減少し、そのため磁場方向への磁性粒子の回転が不十分となって配向が乱れる。

【0008】第3の方法において、混合する粉体に低融点の元素あるいは合金を利用して磁気特性を向上させようとする提案があるが、これは焼結中に混合した低融点相が、 $R_2Fe_{14}B$ 化合物の粒界に存在する格子欠陥や酸化相などのニュークリエーションサイトを除去し、粒界をクリーニングして保磁力を向上させるという考え方によるものである。しかし、低融点相の存在は次に述べるような理由から、実際には磁気特性の向上に対して逆に不利な条件となっている。低融点相が例えば660℃付近から融液となっていると、実際の焼結温度1,100℃では低融点相の粘度はかなり小さくなってしまふ。その結果、成形体は液相焼結によって収縮しながら同時に粒の周囲を囲む融液の粘度が小さいために磁性粒子の回転が容易に起り、配向が乱れて磁気特性が劣化する。つまり、Nd磁石の液相焼結における望ましい液相成分は、適当な粘度を保って粒子の配向を乱さず、かつまた成形体を緻密化し、粒界を十分にクリーニングアップできることが必要なのである。従来2合金法においては、液相成分が関与する磁場配向性と保磁力向上の両方の役割を十分に考慮し、これらが最適な条件となるよう液相合金成分の磁性と融点を適切に調整してはいなかった。本発明は2合金法における前述したような欠点を改良し、バランスのとれた磁気特性に優れた希土類永久磁石の製造方法を提供しようとするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、かかる課題を解決するために2合金法を基本的に見直し、磁性体構成相の種類、特性等を適切に選択し組合せることにより充分満足できるバランスのとれた磁気特性が得られることを見出し、製造条件を詳細に検討して本発明を完成させた。本発明の要旨は、A合金を主として $R_2T_{14}B$ 相（ここにRは、Nd, Pr, Dyを主体とする少なくとも1種以上の希土類元素、TはFeおよびCoを表す）から成る合金とし、B合金をR, Co, Fe, Bを含有し、かつ合金中の構成相として $R_2T_{14}B$ 相および/またはRリッチ相（ここにRは上記に同じ、 T^1 はFe, Coを主体とする遷移金属元素を表す）並びに RT^2_2B 相、 RT^2_3 相、 RT^2_2 相、 $R_2T^2_7$ 相および RT^2_5 相（ここにRは上記に同じ、 T^2 はFe, Coを主体とする遷移金属元素、同遷移金属およびBを表す）の5相の内1種または2種以上の相との混合相から成る合金とし、A合金粉末99~70重量%に対してB合金粉末を1~30重量%混合し、該混合合金粉末を磁場中加圧成形し、該成形体を真空または不活性ガス雰囲気中で焼結し、さらに焼結温度以下の低温で時

4

効熱処理することを特徴とする希土類永久磁石の製造方法であり、更に詳しくは、B合金に含まれる RT^2_2B 相、 RT^2_3 相、 RT^2_2 相、 $R_2T^2_7$ 相および RT^2_5 相の5つの構成相の内少なくとも1種以上の相の融点が700℃以上1,155℃以下の金属間化合物であり、少なくとも1種以上の相が室温以上のキュリー温度を有する磁性体であり、少なくとも1種以上の相が室温以上のキュリー温度ならびに結晶磁気異方性を有する磁性体であることを特徴とする希土類磁石の製造方法である。

【0010】以下本発明を詳細に説明する。本発明は所謂2合金法と称する希土類永久磁石（以下、磁石合金Cという）の製造方法であり、原料となるA合金は主として $R_2T_{14}B$ 化合物相からなり、RはYを含むLa, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, YbおよびLuから選択されるNd, Pr, Dyを主体とする少なくとも1種類以上の希土類元素である。またTはFeおよびCoを表し、Coの含有量は重量%で0.1~40%である。Co添加によりA合金のキュリー温度が上昇し、また合金の耐食性も改善される。A合金は原料金属を真空または不活性ガス、好ましくはAr雰囲気中で溶解し鑄造する。原料金属は純希土類元素あるいは希土類合金、純鉄、フェロボロン、さらにはこれらの合金等を使用するが、一般的な工業生産において不可避な微量不純物は含まれるものとする。得られたインゴットは、 $R_2Fe_{14}B$ 相が α Feと希土類リッチ相との包晶反応によって形成されるため、鑄造後も凝固偏析によって α Fe相、Rリッチ相、Bリッチ相、Nd₃Co相等が残留する場合がある。本発明においてはA合金中の $R_2Fe_{14}B$ 相が多いほうが望ましいので、必要に応じて溶体化処理を行う。その条件は真空またはAr雰囲気下、700~1,200℃の温度領域で1時間以上熱処理すれば良い。

【0011】B合金は主としてR, Co, Fe, BおよびGaから成る合金で、組成式 $R_aFe_bCo_cB_dGa_e$ （ここにRは、Yを含むLa, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, YbおよびLuから選択されるNd, Pr, Dyを主体とする少なくとも1種以上の希土類元素、 $15 \leq a \leq 40$, $0 \leq b \leq 8$, $0 \leq c \leq 85$, $0 \leq d \leq 20$, $0.1 \leq e \leq 20$, $a+b+c+d+e=100$ （各原子%））で表わされ、A合金と同様に原料金属を真空または不活性ガス、好ましくはAr雰囲気中で溶解し鑄造する。原料金属としては純希土類元素あるいは希土類合金、純鉄、純コバルト、フェロボロン、さらにはこれらの合金等を使用するが、一般的な工業生産において不可避な微量不純物は含まれるものとする。希土類元素Rの量aが15原子%未満ではRが少な過ぎるために焼結工程において十分な量の液相が得られず、焼結体の密度が上がらなくなり、40原子%を越えると合金の融点が低くなり過ぎて磁気特性の向上効果がなくなる。Coの量cが5原子%未満では RT^2_2B 相、 RT^2_3 相、 RT^2_2 相、 $R_2T^2_7$ 相および RT^2_5 相等の各相が出現しなくなり、磁気特性の向上効果が得られない。また、液体急冷法に

よって得られた薄帯を熱処理してもB合金を作製することができる。即ち、液体急冷法において、急冷後のB合金はアモルファス相或は微細結晶相となっており、これを結晶化温度以上の温度で一定時間以上加熱することにより、結晶化或は再結晶成長させて、本発明の所定の構成相を析出させることが出来る。

【0012】この組成範囲においてB合金中に主に出現する相は、 R_2T_{11} B相（主として R_2Fe_{11} B相）、Rリッチ相（ここにRは上記に同じ、 T^1 はFe、Coを主体とする遷移金属元素を表す）並びに RT^2_4 B相、 RT^2_3 相、 RT^2_2 相、 $R_2T^2_7$ 相および RT^2_5 相（ここにRは上記に同じ、 T^2 はFe、Coを主体とする遷移金属元素、同遷移金属およびBを表す）等であり、本発明では前2相および後5相の内少なくとも1種または2種以上の相を含むB合金を使用することに特徴がある。なおRリッチ相と表記した相は、R成分が35原子%以上となるRに富んだ各種の相全てを表すものとする。これら7種類の相のうち、 R_2Fe_{11} B相、Rリッチ相の2相は、従来公知の2合金法や、通常の希土類鉄ボロン系磁石合金の製造法によっても出現していた相である。残りの RT^2_4 B相、 RT^2_3 相、 RT^2_2 相、 $R_2T^2_7$ 相、 RT^2_5 相の5種類の相は、B合金に5原子%以上のCoを添加することにより出現し、本発明の2合金法において特有のものである。これら5相はCoを5原子%以上添加することによって初めてB合金中に平衡相として出現したものである。図1は本発明のB合金の鑄造組織写真を走査電子顕微鏡により撮影し、組成をEPMA（電子プローブX線マイクロアナライザー）およびX線解析により求めた1例で1. RT^2_4 B相、2. RT^2_3 相、3. RT^2_2 相、4. Rリッチ相の存在が明確に表されている。本発明による2合金法は、B合金中にこれら5相のうち、少なくとも1種以上含むことを特徴とし、これらの相の存在によって2合金法で作製された磁石合金に高い磁気特性を実現することができた。

【0013】本発明では以上述べたA合金、B合金を特定割合に混合し、所謂2合金法によって磁石合金Cを作製し、高い磁気特性を発現させることができた。以下、B合金におけるこれら混合相の存在が磁石合金の高い磁気特性をもたらした理由について述べる。まず第1の理由として、これら混合相が室温以上のキュリー温度を持つことが挙げられ、これは添加元素Coによって達成された。さらに、これらの相は特定の結晶方向に結晶磁気異方性を持つ。従って、主な構成相としてこれらの相の1種以上を含有するB合金粉末を主に R_2Fe_{14} B相から成るA合金粉末に混合して磁場中配向させると、B合金も強磁性体で磁気異方性を持つため、加えた磁場方向にほぼ全ての粒子が結晶方向を揃えて配向し、高い磁気特性が得られることになる。

【0014】第2の理由は、これらの相の融点がNd系希土類磁石の液相焼結にとって適当な温度範囲、即ち700

℃以上1,155℃以下の範囲となることである。この温度範囲はNdリッチ相の融点（500～650℃）よりは高く、しかも R_2Fe_{14} B相の融点（1,155℃）以下の温度である。従って、通常の焼結温度においてNdリッチ相のみが存在していて融液の粘度が下がり過ぎてしまい、その結果粒子の配向を乱してしまうようなことがなく、かつまた液相となって粒界をクリーニングしながら密度を上げ、焼結後高い磁石特性を実現することになる。Co添加によるもう1つの効果として、耐食性の向上が挙げられる。B合金はA合金より希土類元素を多く含有するため酸化劣化しやすくなるが、Coを添加することにより酸化劣化を防止することができ、安定した磁気特性が得られる。またA合金にCoを添加することも合金の耐食性を向上させ酸化劣化が少なくなって、安定した磁気特性が得られる。B合金に添加されるDyは、両者共焼結後も粒界近傍に多く存在し、磁石合金Cの保磁力を向上させる効果がある。

【0015】次に2合金法による磁石合金Cの製造方法を述べる。上記のようにして得られたA合金およびB合金は、各インゴットを別々に粉砕した後、所定割合に混合される。粉砕は、湿式又は乾式粉砕にて行われる。希土類合金は非常に活性であり、粉砕中の酸化を防ぐことを目的に、乾式粉砕の場合はAr又は窒素などの雰囲気中で、湿式粉砕の場合はフロンなどの非反応性の有機溶媒中で行われる。混合工程も必要に応じて不活性雰囲気又は溶媒中で行われる。粉砕は一般に粗粉砕、微粉砕と段階的に行われるが、混合はどの段階で行われても良い。即ち粗粉砕後に所定量混合し引続いて微粉砕を行ってもよいし、全ての粉砕を完了した後所定の割合に混合してもよい。A、B両合金がほぼ同じ平均粒径で均一に混合されることが必要で、平均粒径は0.5～20μmの範囲が良く、0.5μm未満では酸化され劣化し易く、20μmを越えると焼結性が悪くなる。

【0016】A合金粉末とB合金粉末の混合割合は、A合金粉末99～70重量%に対してB合金粉末を1～30重量%の範囲で混合するのが良く、B合金粉末が1重量%未満では焼結密度が上がらなくなり保磁力が得られないし、30重量%を越えると焼結後の非磁性相の割合が大きくなり過ぎて、残留磁束密度が小さくなってしまふ。得られたA合金とB合金の混合微粉は、次に磁場中成型プレスによって所望の寸法に成型され、さらに焼結熱処理する。焼結は900～1,200℃の温度範囲で真空又はアルゴン雰囲気中にて30分以上行ない、続いて焼結温度以下の低温で30分以上時効熱処理する。焼結後、磁石合金Cの成形体の密度は対真密度比で95%以上に緻密化しており高い残留磁束密度が得られる。

【0017】

【実施例】以下、本発明の具体的な実施態様を実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(実施例1、比較例1)

純度99.9重量%のNd、Feメタルとフェロボロンを用いて組成式 $12.5\text{Nd}-6\text{B}-1.5\text{Co}-80\text{Fe}$ (各原子%)の合金を、高周波溶解炉のAr雰囲気中にて溶解鑄造した後、このインゴットを $1,070^\circ\text{C}$ 、Ar雰囲気中にて20時間溶体化した。これをA1合金とする。次に同じく純度99.9重量%のNd、Dy、Fe、Coメタルとフェロボロンを用いて組成式 $20\text{Nd}-10\text{Dy}-20\text{Fe}-6\text{B}-44\text{Co}$ の合金を高周波溶解炉を用いAr雰囲気中にて溶解鑄造し、これをB1合金とした。A1合金インゴットとB1合金インゴットをそれぞれ別々に窒素雰囲気中にて粗粉碎して30メッシュ以下とし、次にA1合金粗粉90重量%にB1合金粗粉を10重量%秤量して、窒素置換したVブレンダー中で30分間混合した。この混合粗粉を高圧窒素ガスを用いたジェットミルにて、平均粒径約 $5\mu\text{m}$ に微粉碎した。得られた混合微粉末を 15kOe の磁場中で配向させながら、約 $1\text{Ton}/\text{cm}^2$ の圧力でプレス成型した。次いで、この成形体はAr雰囲気中の焼結炉内で $1,070^\circ\text{C}$ で1時間焼結され、さらに 530°C で1時間時効熱処理して急冷し、磁石合金C1を作製した。

【0018】比較のため実施例1と同じ組成となる合金を従来の1合金法にて製造し、比較例1とした。即ち、A1、B1両合金混合後と同じ組成(磁石合金C1)を最初から秤量し、溶解、粉碎、焼結、時効熱処理して2合金法による磁石(実施例1の磁石組成C1)と磁気特性を比較した。この磁石合金C1の組成は、2合金法による実施例1、1合金法による比較例1共に、 $13.1\text{Nd}-0.8\text{Dy}-4.5\text{Co}-6.0\text{B}-75.6\text{Fe}$ である。表1に実施例1と比較例1の両焼結体磁石において得られた磁気特性の値と焼結体密度を示す。実施例1の磁気特性は比較例1に

比較して、焼結体密度は殆ど同じであるが、残留磁束密度、保磁力、最大エネルギー積等、全ての値において実施例1が大きく勝っている。このように磁石合金Cの組成が全く同一でも磁気特性にはかなりの差が生じており、2合金法がNd磁石の磁気特性向上のために極めて有効な方法であることを示している。B1合金の鑄造状態での金属組織を、図1に走査電子顕微鏡の反射電子像写真によって示した。写真の明暗から判る通りB1合金中の主な構成相は4つある。各相は、EPMA(電子プローブX線マイクロアナライザー)およびX線解析によって、図中に示したように RT^2_4 相、 RT^2_3 相、 RT^2_2 相、Rリッチ相であることが判明した。

【0019】

(実施例2～12、比較例2～12)

表1に示したように実施例2～12の合金組成に対応して、A合金としてA1、A3、A5、A7～A10、A12の組成合金を作り、B合金としてB2、B3、B5、B6、B7、B9、B10、B12の組成合金を作製し、以下実施例1と同様の方法で粉碎、所定の比率に混合、磁場中成形、焼結($1,050\sim 1,120^\circ\text{C}\times 1$ 時間)、時効処理($500\sim 600^\circ\text{C}\times 1\sim 10$ 時間)を行い2合金法磁石合金C2～C12を製造し、その磁気特性を測定して表1、2に併記した。比較のため実施例2～12と同じ組成となる合金を1合金法により作製した以外は実施例2～12と同条件により磁石合金C2～C12を製造し、磁気特性を測定して比較例2～12とし、表1、表2に併記した。

【0020】

【表1】

【表2】

項目 例番号	合金混合率 (重量%)	原料 A B 合金、磁石合金組成 (原子%)	残留磁束密度 (kG)	保磁力 (kOe)	最大磁積 (MG0e)	焼結体密度 (g/cc)
実施例 1	A1 90 B1 10 C1= A1+B1	12.5Nd-6.0B-1.5Co-80.0Fe 20.0Nd-10.0Dy-20.0Fe-6.0B-44.0Co 13.1Nd-0.8Dy-4.5Co-6.0B-75.6Fe 実施例 1 C1 合金と同じ	13.8 12.6	12.5 8.1	44.6 36.5	7.42 7.44
比較例 1						
実施例 2	A1 90 B2 10 C2= A1+B2	12.5Nd-6.0B-1.5Co-80.0Fe 15.0Nd-15.0Dy-10.0Fe-6.0B-54.0Co 12.7Nd-1.2Dy-5.3Co-6.0B-74.8Fe 実施例 2 C2 合金と同じ	13.6 12.8	13.0 9.1	44.2 38.0	7.42 7.41
比較例 2						
実施例 3	A3 90 B3 10 C3= A3+B3	10.0Nd-2.5Pr-6.0B-1.5Co-80.0Fe 20.0Nd-10.0Dy-20.0Fe-6.0B-44.0Co 10.8Nd-2.3Pr-0.8Dy-4.5Co-6.0B-75.6Fe 実施例 3 C3 合金と同じ	13.8 12.8	12.0 8.8	44.3 37.3	7.45 7.41
比較例 3						
実施例 4	A3 92 B3 8 C4= A3+B3	10.0Nd-2.5Pr-6.0B-1.5Co-80.0Fe 20.0Pr-10.0Dy-20.0Fe-6.0B-44.0Co 9.4Nd-3.6Pr-0.6Dy-3.9Co-6.0B-76.5Fe 実施例 4 C4 合金と同じ	13.8 12.8	13.5 7.7	45.1 34.5	7.42 7.43
比較例 4						
実施例 5	A5 90 B5 10 C5= A5+B5	10.0Nd-2.5Pr-6.0B-5.0Co-76.5Fe 20.0Nd-10.0Dy-10.0Fe-6.0B-54.0Co 10.8Nd-2.3Pr-0.8Dy-8.4Co-6.0B-71.7Fe 実施例 5 C5 合金と同じ	13.8 12.6	11.9 8.2	44.4 35.6	7.47 7.44
比較例 5						
実施例 6	A5 90 B6 10 C6= A5+B6	2.5Nd-10.0Pr-6.0B-5.0Co-76.5Fe 10.0Nd-10.0Pr-10.0Dy-20.0Fe-6.0B-54.0Co 3.1Nd-10.0Pr-0.8Dy-8.4Co-6.0B-71.7Fe 実施例 6 C6 合金と同じ	13.7 12.5	13.2 7.2	44.5 35.6	7.46 7.47
比較例 6						
実施例 7	A7 90 B7 10 C7= A7+B7	11.2Nd-0.5Pr-0.5Dy-6.0B-10.0Co-71.8Fe 10.0Nd-8.0Pr-10.0Dy-20.0Fe-6.0B-46.0Co 11.1Nd-1.1Pr-1.3Dy-12.6Co-6.0B-67.9Fe 実施例 7 C7 合金と同じ	13.6 12.7	14.1 8.8	44.2 33.9	7.48 7.49
比較例 7						
実施例 8	A8 90 B7 10 C8= A8+B7	12.0Nd-0.5Pr-6.0B-20Co-61.5Fe 10.0Nd-8.0Pr-10.0Dy-20.0Fe-6.0B-46.0Co 11.8Nd-1.1Pr-0.8Dy-21.6Co-6.0B-58.7Fe 実施例 8 C8 合金と同じ	13.7 12.7	12.3 7.4	44.5 35.9	7.49 7.48
比較例 8						

項目 例番号	合金混合率 (重量%)	原料A B合金、磁石合金組成 (原子%)	残留磁束密度 (kG)	保磁力 (kOe)	最大エネルギー積 (MGOe)	焼結体密度 (g/cc)
実施例9	A9 90 B9 10 C9= A9+B9	12.5Nd-6.5B-35.5Co-45.5Fe 9.0Nd-7.0Pr-9.0Dy-9.0Fe-6.0B-60.0Co 12.2Nd-0.6Pr-0.8Dy-37.1Co-6.5B-42.6Fe 実施例9 C9合金と同じ	13.8 12.7	12.4 8.7	45.8 36.7	7.52 7.50
比較例9						
実施例10	A10 90 B10 10 C10= A10+B10	12.0Nd-0.5Pr-6.0B-5.0Co-76.5Fe 10.0Nd-5.0Pr-10.0Dy-15.0Fe-12.0B-48.0Co 11.8Nd-0.9Pr-0.9Dy-8.3Co-6.5B-71.6Fe 実施例10 C10合金と同じ	13.9 12.7	11.8 8.4	46.2 37.12	7.47 7.49
比較例10						
実施例11	A10 93 B10 7 C11= A10+B10	12.0Nd-0.5Pr-6.0B-5.0Co-76.5Fe 10.0Nd-5.0Pr-10.0Dy-15.0Fe-12.0B-48.0Co 11.9Nd-0.8Pr-0.6Dy-7.3Co-6.4B-73.0Fe 実施例11 C11合金と同じ	14.0 12.9	11.5 7.5	45.4 38.9	7.48 7.46
比較例11						
実施例12	A12 90 B12 10 C12= A12+B12	12.5Nd-6.0B-2.0Co-79.5Fe 5.0Nd-10.0Pr-10.0Dy-20.0Fe-2.0B-53.0Co 11.9Nd-0.8Pr-0.8Dy-5.5Co-5.7B-75.3Fe 実施例12 C12合金と同じ	13.7 12.8	11.9 8.1	44.9 37.8	7.45 7.42
比較例12						

【0021】

【発明の効果】本発明により作製した希土類永久磁石は、高価な添加元素を有効に活用して、従来法の同一組成の希土類磁石と比べて磁気特性が数段優れており、高保磁力、高残留磁束密度、さらには高エネルギー積のバランスのとれた高性能磁石を提供することが可能となった。従って今後、各種電気、電子機器用の高性能磁石として広汎に利用されることが期待される。

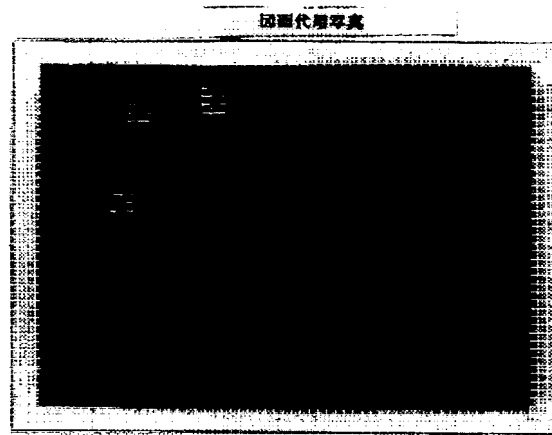
【図面の簡単な説明】

- 10 【図1】実施例1のB1合金の走査電子顕微鏡写真による鑄造状態での金属組織図である。

【符号の説明】

- 1 RT_4B 相
2 RT_3 相
3 RT_2 相
4 Rリッチ相

【図1】



写真

【手続補正書】

【提出日】平成4年7月10日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0003

【補正方法】変更

【補正内容】

【0003】これまでに提案されている2合金法を大きく分けると、3種類に分類することができる。第1の方法は、混合する原料合金粉体の一方を液体急冷法によって非晶質あるいは微細結晶合金を作製し、それに通常の希土類合金粉末を混合するか、あるいは両方の原料合金粉体を共に液体急冷法で作製混合する方法〔特開昭63-93841、特開昭63-115307、特開昭63-252403、特開昭63-278208、特開平1-108707、特開平1-146310、特開平1-146309、特開平1-155603各号公報参照〕である。この液体急冷法による合金を使用する2合金法については、最近50MG Oeを越える磁気特性が得られたと報告[E. Otuki, T. Otuka

and T. Imai; 11th. Int. Workshop on Rare Earth Magnetism, Pittsburgh, Pennsylvania, USA, October (1990), p. 328 参照]されている。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0004

【補正方法】変更

【補正内容】

【0004】第2の方法は、混合する2種類の原料合金粉体を共に主として $R_2Fe_{14}B$ 化合物とし含有される希土類元素の種類、含有量を変えた合金を作製して混合焼結する方法である。即ち、含有するNdリッチ相の量比あるいは希土類元素の種類を変えた合金を2種類混合する方法〔特開昭61-81603、特開昭61-81604、特開昭61-81605、特開昭61-81606、特開昭61-81607、特開昭61-119007、特開昭61-207546、特開昭63-245903、特開平1-177335各号公報参照〕である。

【正誤表】

【公開番号】

特開平 4-222387
 特開平 4-297789
 特開平 4-332389
 特開平 5-10653
 特開平 4-213061
 特開平 4-215037
 特開平 4-216425
 特開平 4-221751
 特開平 4-249734
 特開平 4-249744
 特開平 4-249751
 特開平 4-249762
 特開平 4-274768
 特開平 4-295711
 特開平 4-310833
 特開平 4-328417
 特開平 4-346044
 特開平 5-203600
 特開平 5-215744
 特開平 6-201495
 特開平 4-215649
 特開平 4-223403
 特開平 4-258909
 特開平 4-258911
 特開平 4-310975
 特開平 4-320281
 特開平 4-333839
 特開平 4-335632
 特開平 4-338707
 特開平 4-338708
 特開平 4-338709
 特開平 4-338710
 特開平 4-356047
 特開平 5-19766
 特開平 5-34898
 特開平 5-35027
 特開平 5-40291
 特開平 5-45517
 特開平 5-45681
 特開平 5-173301
 特開平 5-188223
 特開平 5-224398
 特開平 5-341430
 特開平 5-341466
 特開平 6-11647
 特開平 6-308395
 特開平 6-317982
 特開平 6-337314

特開平 6-337348
 特開平 6-337353
 特開平 4-218878
 特開平 4-242868
 特開平 5-217032
 特開平 6-96300
 特開平 4-221448
 特開平 4-228113
 特開平 4-229413
 特開平 4-278282
 特開平 4-345916
 特開平 5-290398
 特開平 4-229961
 特開平 4-280048
 特開平 4-308612
 特開平 4-313718
 特開平 4-209573
 特開平 4-209595
 特開平 4-215415
 特開平 4-216601
 特開平 4-230093
 特開平 4-242967
 特開平 4-250683
 特開平 4-299570
 特開平 4-368172
 特開平 5-21219
 特開平 5-47774
 特開平 5-110024
 特開平 5-217806
 特開平 6-97548
 特開平 6-204446
 特開平 6-231953
 特開平 4-212506
 特開平 4-230116
 特開平 4-278767
 特開平 4-290315
 特開平 4-321316
 特開平 5-102977
 特開平 5-129869
 特開平 6-21719
 特開平 6-21769
 特開平 6-205122
 特開平 6-205160
 特開平 6-205209
 特開平 6-205267
 特開平 4-308408

第5部門(3)

正 誤 表

(平成10年9月25日発行)

特 許 公開番号	分 類	識別 記号	箇所	誤	正
平 4-222387	F27B 9/04	1 0 1	全文訂正後の公開公報 公開日	平成6年(1994)11月15日	平成4年(1992)8月12日
平 4-297789	F28D 15/02		全文訂正後の公開公報 公開日	平成6年(1994)11月15日	平成4年(1992)10月21日
平 4-332389	F28D 7/08		全文訂正後の公開公報 公開日	平成6年(1994)11月15日	平成4年(1992)11月19日
平 5- 10653	F25D 21/06		全文訂正後の公開公報 公開日	平成6年(1994)7月8日	平成5年(1993)1月19日

第6部門(1)

正 誤 表

(平成10年9月25日発行)

特 許 公開番号	分 類	識別 記号	箇所	誤	正
平 4-213061	G01N 33/569		全文訂正後 の公開公報 公開日	平成6年(1994)12月2日	平成4年(1992)8月4日
平 4-215037	G01N 19/00		全文訂正後 の公開公報 公開日	平成6年(1994)12月2日	平成4年(1992)8月5日
平 4-216425	G01K 11/12		全文訂正後 の公開公報 公開日	平成6年(1994)12月2日	平成4年(1992)8月6日
平 4-221751	G01N 27/22		全文訂正後 の公開公報 公開日	平成6年(1994)12月2日	平成4年(1992)8月12日
平 4-249734	G01M 11/00		全文訂正後 の公開公報 公開日	平成6年(1994)12月2日	平成4年(1992)9月4日
平 4-249744	G01N 21/01		全文訂正後 の公開公報 公開日	平成6年(1994)12月2日	平成4年(1992)9月4日
平 4-249751	G01N 21/81		全文訂正後 の公開公報 公開日	平成6年(1994)12月2日	平成4年(1992)9月4日
平 4-249762	G01N 30/90		全文訂正後 の公開公報 公開日	平成5年(1993)11月2日	平成4年(1992)9月4日
平 4-274768	G01R 27/02		全文訂正後 の公開公報 公開日	平成6年(1994)12月2日	平成4年(1992)9月30日
平 4-295711	G01B 17/00		全文訂正後 の公開公報 公開日	平成6年(1994)12月2日	平成4年(1992)10月20日
平 4-310833	G01L 23/22		全文訂正後 の公開公報 公開日	平成7年(1995)12月12日	平成4年(1992)11月2日

特 許 公開番号	分 類	識別 記号	箇所	誤	正
平 4-328417	G01C 19/56		全文訂正後 の公開公報 公開日	平成6年(1994)12月2日	平成4年(1992)11月17日
平 4-348044	G01L 7/14		全文訂正後 の公開公報 公開日	平成6年(1994)12月2日	平成4年(1992)12月1日
平 5-203600	G01N 27/02		全文訂正後 の公開公報 公開日	平成7年(1995)12月12日	平成5年(1993)8月10日
平 5-215744	G01N 31/22	1 2 2	全文訂正後 の公開公報 公開日	平成6年(1994)10月28日	平成5年(1993)8月24日
平 6-201495	G01L 5/16		全文訂正後 の公開公報 公開日	平成7年(1995)10月31日	平成6年(1994)7月19日

第6部門(2)

正 誤 表

(平成10年9月25日発行)

特 許 公開番号	分 類	識別 記号	箇所	誤	正
平 4-215649	G03F 7/032	5 0 2	全文訂正後の公開公報 公開日	平成6年(1994)12月2日	平成4年(1992)8月6日
平 4-223403	G02B 5/30		全文訂正後の公開公報 公開日	平成6年(1994)12月2日	平成4年(1992)8月13日
平 4-258909	G02B 7/28	8 0 6	全文訂正後の公開公報 公開日	平成6年(1994)7月8日	平成4年(1992)9月14日
平 4-258911	G02B 7/28	8 0 6	全文訂正後の公開公報 公開日	平成6年(1994)7月8日	平成4年(1992)9月14日
平 4-310975	G03G 15/00	3 0 3	全文訂正後の公開公報 公開日	平成5年(1993)11月5日	平成4年(1992)11月2日
平 4-320281	G03G 15/02	1 0 1	全文訂正後の公開公報 公開日	平成7年(1995)5月19日	平成4年(1992)11月11日
平 4-333839	G03C 1/485		全文訂正後の公開公報 公開日	平成7年(1995)12月12日	平成4年(1992)11月20日
平 4-335632	G03C 1/035		全文訂正後の公開公報 公開日	平成6年(1994)7月8日	平成4年(1992)11月24日
平 4-338707	G02B 7/28	8 0 6	全文訂正後の公開公報 公開日	平成6年(1994)7月8日	平成4年(1992)11月26日
平 4-338708	G02B 7/28	8 0 6	全文訂正後の公開公報 公開日	平成6年(1994)7月8日	平成4年(1992)11月26日
平 4-338709	G02B 7/28	8 0 6	全文訂正後の公開公報 公開日	平成6年(1994)7月8日	平成4年(1992)11月26日

特 許 公開番号	分 類	識別 記号	箇所	誤	正
平 4-338710	G02B 7/28	8 0 6	全文訂正後 の公開公報 公開日	平成6年(1994)7月8日	平成4年(1992)11月26日
平 4-356047	G03C 11/00	5 0 1	全文訂正後 の公開公報 公開日	平成5年(1993)11月5日	平成4年(1992)12月9日
平 5- 19766	G10H 7/06		全文訂正後 の公開公報 公開日	平成5年(1993)11月5日	平成5年(1993)1月29日
平 5- 34898	G03F 1/08		全文訂正後 の公開公報 公開日	平成6年(1994)12月2日	平成5年(1993)2月12日
平 5- 35027	G03G 15/00	1 1 6	全文訂正後 の公開公報 公開日	平成6年(1994)10月28日	平成5年(1993)2月12日
平 5- 40291	G03B 5/00		全文訂正後 の公開公報 公開日	平成6年(1994)10月28日	平成5年(1993)2月19日
平 5- 45517	G02B 5/30		全文訂正後 の公開公報 公開日	平成6年(1994)12月2日	平成5年(1993)2月23日
平 5- 45681	G02F 1/313		全文訂正後 の公開公報 公開日	平成6年(1994)12月2日	平成5年(1993)2月26日
平 5-173301	G03C 7/20		全文訂正後 の公開公報 公開日	平成6年(1994)10月28日	平成5年(1993)7月13日
平 5-188223	G02B 6/00	3 3 1	全文訂正後 の公開公報 公開日	平成7年(1995)12月12日	平成5年(1993)7月30日
平 5-224398	G03F 1/08		全文訂正後 の公開公報 公開日	平成6年(1994)7月8日	平成5年(1993)9月3日

特 許 公開番号	分 類	識別 記号	箇所	誤	正
平 5-341430	G03C 1/40	8 0 0	全文訂正後 の公開公報 公開日	平成6年(1994)12月2日	平成5年(1993)12月24日
平 5-341466	G03C 7/38		全文訂正後 の公開公報 公開日	平成6年(1994)10月28日	平成5年(1993)12月24日
平 6-11647	G02B 7/32		全文訂正後 の公開公報 公開日	平成6年(1994)11月8日	平成6年(1994)1月21日
平 6-308395	G02B 23/16		全文訂正後 の公開公報 公開日	平成7年(1995)10月31日	平成6年(1994)11月4日
平 6-317982	G03G 15/08		全文訂正後 の公開公報 公開日	平成7年(1995)12月12日	平成6年(1994)11月15日
平 6-337314	G02B 5/32		全文訂正後 の公開公報 公開日	平成7年(1995)12月12日	平成6年(1994)12月6日
平 6-337348	G02B 9/34		全文訂正後 の公開公報 公開日	平成7年(1995)12月12日	平成6年(1994)12月6日
平 6-337353	G02B 15/16		全文訂正後 の公開公報 公開日	平成7年(1995)10月31日	平成6年(1994)12月6日

第6部門(3)

正 誤 表

(平成10年9月25日発行)

特 許 公開番号	分 類	識別 記号	箇所	誤	正
平 4-218878	G06F 15/64	3 2 0	全文訂正後の公開公報 公開日	平成6年(1994)11月15日	平成4年(1992)8月10日
平 4-242868	G06F 15/70	3 3 0	全文訂正後の公開公報 公開日	平成6年(1994)11月15日	平成4年(1992)8月31日
平 5-217032	G06K 19/07	8 0 0	全文訂正後の公開公報 公開日	平成6年(1994)11月8日	平成5年(1993)8月27日
平 6- 96300	G06K 19/07	8 0 0	全文訂正後の公開公報 公開日	平成6年(1994)12月6日	平成6年(1994)4月8日

第6部門(4)

正 誤 表

(平成10年9月25日発行)

特 許 公開番号	分 類	識別 記号	箇所	誤	正
平 4-221448	G11B 11/10	3 0 6	全文訂正後 の公開公報 公開日	平成5年(1993)11月5日	平成4年(1992)8月11日
平 4-228113	G11B 7/00		全文訂正後 の公開公報 公開日	平成5年(1993)11月5日	平成4年(1992)8月18日
平 4-229413	G11B 5/66		全文訂正後 の公開公報 公開日	平成6年(1994)11月15日	平成4年(1992)8月18日
平 4-278282	G11B 33/02		全文訂正後 の公開公報 公開日	平成6年(1994)11月15日	平成4年(1992)10月2日
平 4-345916	G11B 5/72		全文訂正後 の公開公報 公開日	平成6年(1994)11月15日	平成4年(1992)12月1日
平 5-290398	G11B 7/095		全文訂正後 の公開公報 公開日	平成6年(1994)11月8日	平成5年(1993)11月5日

第7部門(1)

正 誤 表

(平成10年9月25日発行)

特 許 公開番号	分 類	識別 記号	箇所	誤	正
平 4-229961	H01R 4/70		全文訂正後 の公開公報 公開日	平成6年(1994)7月8日	平成4年(1992)8月19日
平 4-280048	H01J 31/12		全文訂正後 の公開公報 公開日	平成6年(1994)7月8日	平成4年(1992)10月6日
平 4-308612	H01B 5/14		全文訂正後 の公開公報 公開日	平成6年(1994)11月15日	平成4年(1992)10月30日
平 4-313718	G02B 26/10	1 0 2	全文訂正後 の公開公報 公開日	平成6年(1994)7月8日	平成4年(1992)11月5日

第7部門(2)

正 誤 表

(平成10年9月25日発行)

特 許 公開番号	分 類	識別 記号	箇所	誤	正
平 4-209573	H01L 29/788	8 0 0	全文訂正後の公開公報 公開日	平成6年(1994)12月2日	平成4年(1992)7月30日
平 4-209595	H05K 3/36		全文訂正後の公開公報 公開日	平成6年(1994)12月2日	平成4年(1992)7月30日
平 4-215415	H01G 9/00	3 0 1	全文訂正後の公開公報 公開日	平成5年(1993)11月5日 平成6年(1994)7月8日	平成4年(1992)8月6日 平成4年(1992)8月6日
平 4-216601	H01F 1/053	8 0 0	全文訂正後の公開公報 公開日	平成6年(1994)11月15日	平成4年(1992)8月6日
平 4-230093	H05K 1/03		全文訂正後の公開公報 公開日	平成6年(1994)11月15日	平成4年(1992)8月19日
平 4-242967	H01L 27/04		全文訂正後の公開公報 公開日	平成6年(1994)11月15日	平成4年(1992)8月31日
平 4-250683	H05K 1/03		全文訂正後の公開公報 公開日	平成6年(1994)11月15日	平成4年(1992)9月7日
平 4-299570	H01L 29/784	8 3 3	全文訂正後の公開公報 公開日	平成6年(1994)11月15日	平成4年(1992)10月22日
平 4-368172	H01L 27/108	9 1 1	全文訂正後の公開公報 公開日	平成6年(1994)11月15日	平成4年(1992)12月21日
平 5- 21219	H01F 1/08		全文訂正後の公開公報 公開日	平成6年(1994)10月28日	平成5年(1993)1月29日
平 5- 47774	H01L 21/331	8 0 0	全文訂正後の公開公報 公開日	平成5年(1993)11月5日	平成5年(1993)2月26日

特 許 公開番号	分 類	識別 記号	箇所	誤	正
平 5-110024	H01L 27/108	3 1 1	全文訂正後 の公開公報 公開日	平成6年(1994)7月8日	平成5年(1993)4月30日
平 5-217806	H01G 9/02		全文訂正後 の公開公報 公開日	平成6年(1994)11月8日	平成5年(1993)8月27日
平 6- 97548	H01S 3/096		全文訂正後 の公開公報 公開日	平成6年(1994)12月6日	平成6年(1994)4月8日
平 6-204446	H01L 27/146		全文訂正後 の公開公報 公開日	平成7年(1995)12月12日	平成6年(1994)7月22日
平 6-231953	H01F 10/14		全文訂正後 の公開公報 公開日	平成7年(1995)2月21日	平成6年(1994)8月19日

第7部門(3)

正 誤 表

(平成10年9月25日発行)

特 許 公開番号	分 類	識別 記号	箇所	誤	正
平 4-212506	H01Q 21/00	3 0 2	全文訂正後の公開公報公開日	平成6年(1994)11月15日	平成4年(1992)8月4日
平 4-230116	H03K 17/56		全文訂正後の公開公報公開日	平成6年(1994)11月15日	平成4年(1992)8月19日
平 4-278767	H04M 11/00		全文訂正後の公開公報公開日	平成6年(1994)11月15日	平成4年(1992)10月5日
平 4-290315	H03M 13/12		全文訂正後の公開公報公開日	平成7年(1995)2月21日	平成4年(1992)10月14日
平 4-321316	H03K 17/06		全文訂正後の公開公報公開日	平成6年(1994)11月15日	平成4年(1992)11月11日
平 5-102977	H04L 12/42	8 0 0	全文訂正後の公開公報公開日	平成6年(1994)11月8日	平成5年(1993)4月23日
平 5-129869	H03H 9/02		全文訂正後の公開公報公開日	平成7年(1995)12月12日	平成5年(1993)5月25日
平 6- 21719	H03B 1/100		全文訂正後の公開公報公開日	平成6年(1994)11月8日	平成6年(1994)1月28日
平 6- 21769	H03J 5/02		全文訂正後の公開公報公開日	平成6年(1994)11月8日	平成6年(1994)1月28日
平 6-205122	H04M 3/56		全文訂正後の公開公報公開日	平成7年(1995)10月31日	平成6年(1994)7月22日
平 6-205160	H04N 1/028		全文訂正後の公開公報公開日	平成7年(1995)12月12日	平成6年(1994)7月22日

特 許 公開番号	分 類	識別 記号	箇所	誤	正
平 6-205209	H04N 1/40		全文訂正後 の公開公報 公開日	平成7年(1995)12月12日	平成6年(1994)7月22日
平 6-205267	H04N 5/232		全文訂正後 の公開公報 公開日	平成7年(1995)12月12日	平成6年(1994)7月22日

第7部門(4)

正 誤 表

(平成10年9月25日発行)

特 許 公開番号	分 類	識別 記号	箇所	誤	正
平 4-308408	B65H 55/02		全文訂正後 の公開公報 公開日	平成5年(1993)11月2日	平成4年(1992)10月30日